

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085525 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/00 [JP/JP]; 〒2330003 神奈川県横浜市港南区港南1-4-43 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003901
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-080481 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) JP
特願 2003-362146
2003 年 10 月 22 日 (22.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 孝彦 (KONDO, Takahiko) [JP/JP]; 〒2320052 神奈川県横浜市南区井土ヶ谷中町161-3-807 Kanagawa (JP). 大橋 正寛 (OHASHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒5240032 滋賀県守山市岡町115-10 Shiga (JP). 西村 佳史 (NISHIMURA, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒5240044 滋賀県守山市古高町200-18 Shiga (JP). 長谷川 卓也 (HASEGAWA, Takuya)
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MICROPOROUS POLYETHYLENE FILM

(54) 発明の名称: ポリエチレン微多孔膜

(57) Abstract: A microporous polyethylene film which comprises a mixture comprising a high-density ethylene copolymer which has a melt index (MI) of 0.1 to 100 and in which the content of C₃ or higher α -olefin units is 0.1 to 1 mol% and high-density polyethylene at least having a viscosity-average molecular weight (M_v) of 500,000 to 5,000,000, wherein the mixture has an M_v of 300,000 to 4,000,000 and a content of C₃ or higher α -olefin units of 0.01 to 1 mol%.

(57) 要約: メルトインデックス (MI) が 0.1 ~ 100、炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量が 0.1 ~ 1 モル%である共重合高密度ポリエチレンと、少なくとも粘度平均分子量 (M_v) が 50 万 ~ 500 万である高密度ポリエチレンを含む混合物を含み、該混合物の M_v が 30 万 ~ 400 万であり、炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量が 0.01 ~ 1 モル%である、ポリエチレン微多孔膜。

明 細 書

ポリエチレン微多孔膜

5 技術分野

本発明は、ポリエチレン微多孔膜及びそれからなる電池用セパレータに関する。

背景技術

ポリエチレン微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等に使用されている。これらの用途のうち、電池用セパレータ、特にリチウムイオン電池用セパレータとして使用する場合、ポリエチレン微多孔膜は膜の機械強度や透過性のような一般的物性に優れていることに加えて、電池の安全性を確保するために「ヒューズ効果」と「耐熱性」に優れていることが求められている。

ヒューズ効果は、電池内部が過充電状態などで過熱したときにセパレータが溶融して電極を覆う皮膜を形成して電流を遮断することにより、電池の安全性を確保するしくみである。ポリエチレン微多孔膜の場合には、ヒューズ温度、即ちヒューズ効果が発現する温度は概ね140℃前後であることが知られているが、電池内部の暴走反応などをできるだけ早く止める観点から、ヒューズ温度は低いほど良いとされている。

更に、セパレータの機能として、溶融後も形状を維持し、電極間の絶縁を保持する必要がある。これが耐熱性であり、破膜特性と熱収縮特性に分けて考えることができる。たとえば150℃での電池安全性を保証する必要から、米国規格UL1642の「Standard for Lithium Batteries」には、150℃のオープンで10分間保存することを要求する電池安全評価基準が設けられている。この安全基準を達成するには、セパレータはヒューズで無孔化したのち150℃以上で破膜せず、かつ熱収縮をできるだけ少なくすることによって形状を維持できることが望ましい。破膜や熱収縮、特に電池捲回体の幅方向の熱収縮により、電池内部に電極間が接触するショート部分が生じると、電池は不安全になってしまうため、こうした耐熱性に優れたセ

パレータが強く望まれている。

耐破膜性と低熱収縮性の両立は重要であり、両方が満たされて初めてセパレータの耐熱性が高いと言うことができる。

従来、この電池の安全性の確保、即ちヒューズ効果と耐熱性に着目した微多孔膜の開発は数多くなされている。しかし、ヒューズや耐熱性のいずれか一方について優れている微多孔膜に関する技術は開示されているが、機械強度や透過性のような一般的物性を満足し、かつヒューズと耐熱性の両方を満足するポリエチレン微多孔膜の提供は困難であった。

例えば、耐熱性を付与し且つヒューズ温度を下げる手法としては、特許文献 1 及び 2 に記載されているような、超高分子量ポリエチレンに、低分子量ポリエチレンや分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンをブレンドする技術が知られている。この方法によれば超高分子量成分により耐熱性を付与しながら膜のヒューズ温度をある程度下げることが期待できるが、単なる低分子量ポリエチレンをブレンドするだけではヒューズ温度を下げるには不十分であり、また、ヒューズ温度を下げる効果を大きくするために分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンをブレンドすると、超高分子量ポリエチレンと分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンとが親和性が悪いため、双方のポリエチレン界面から破膜が起こりやすく、耐破膜性への効果は少ない。また、分岐状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンの添加量が増えると、膜の結晶化度が下がり多孔化しにくくなり、透過性にも影響するという問題があった。

また、特許文献 3 では、特定の高分子量共重合ポリエチレンと高密度ポリエチレンをブレンドすることにより、低いヒューズ温度とある程度の耐破膜性を兼ね備えたポリエチレン微多孔膜が提案されているが、高分子量成分のみによる組成では熱収縮が大きくなる問題があった。

また、特許文献 4 では、高密度ポリエチレンと特定の融点を持つポリエチレンとからなるポリエチレン微多孔膜が提案されており、低ヒューズ化がなされている。しかしながら、単なる融点のみを規定したポリエチレンの添加だけでは、特に薄膜化をした場合、低ヒューズ温度を維持しながら、機械強度や透過性、耐熱

性をバランスよく持たせることは困難であった。

特許文献1：特開平2-21559号公報

特許文献2：特開平5-25305号公報

特許文献3：特許第3113287号（USP6168858、EP8141157B1）

特許文献4：特開2002-338730号公報

発明の開示

本発明の目的は、上記問題を解決し、機械強度、透過性に優れ、かつ低いヒューズ温度及び高い耐熱性を有するポリエチレン微多孔膜を提供することにある。

- 10 本発明者らは、ポリエチレンの共重合体量、分子量等について更に検討を加えたところ、驚くべきことに特定の流動性と密度を有する共重合ポリエチレンを混合した微多孔膜は、従来の低いヒューズ温度の微多孔膜よりも機械強度、透過性及び耐熱性のバランスに優れることを見出した。

即ち、本発明は以下の通りである。

- 15 (1) メルトインデックス（MI）が0.1～100、炭素数が3以上の α -オレフィン単位の含量が0.1～1モル%である共重合高密度ポリエチレンと、少なくとも粘度平均分子量（M_v）が50万～500万である高密度ポリエチレンとを含む混合物を含み、該混合物のM_vが30万～400万であり、炭素数が3
20 多孔膜。

- (2) メルトインデックス（MI）が0.1～100、炭素数が3以上の α -オレフィン単位の含量が0.1～1モル%である共重合高密度ポリエチレンと、少なくともM_vが50万～500万であるホモポリエチレンとを含む混合物を含み、
該混合物のM_vが30万～400万であり、炭素数が3以上の α -オレフィン単
25 位の含量が0.01～1モル%である、ポリエチレン微多孔膜。

(3) 炭素数が3以上の α -オレフィンを含む共重合高密度ポリエチレンと、高密度ポリエチレンとを含む混合物を含み、GPCで測定したときの分子量100万以下の重量分率が1～40%であり、分子量1万以下の重量分率が1～40%であって、分子量1万以下の成分の炭素数が3以上の α -オレフィン単位の含量

が0.1～1モル%であり、該混合物のM_vが30万～400万であり、炭素数が3以上の α -オレフィン単位の含量が0.01～1モル%であることを特徴とする、ポリエチレン微多孔膜。

(4) 前記 α -オレフィンがプロピレンである、前記(1)～(3)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(5) M_vが50万～500万である前記ポリエチレンが、下記(A)、(B)及び(C)の中の二種類又は三種類の混合物である、前記(1)～(4)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜：

(A) M_vが150万以上500万未満である前記ポリエチレン；(B) M_vが60万以上150万未満である前記ポリエチレン；及び(C) M_vが25万以上60万未満である前記ポリエチレン。

(6) M_vが50万～500万である前記ポリエチレンが、M_v150万以上の超高分子量ポリエチレンである、前記(1)～(4)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(7) 破膜温度が150℃以上である、前記(1)～(6)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(8) 150℃における収縮力が、2N以下である、前記(1)～(7)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(9) ヒューズ温度が140℃以下である、前記(1)～(8)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(10) 膜厚が5～24 μ mである、前記(1)～(9)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(11) 気孔率が30～70%である、前記(1)～(10)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(12) 透気度が100秒以上600秒以下である、前記(1)～(11)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(13) 前記(1)～(12)のいずれかに記載の微多孔膜を含んでなる電池用セパレータ。

本発明の微多孔膜は、機械強度・透過性・生産性に優れ、かつ低いヒューズ温

度及び高い耐熱性を有し、電池用セパレータとして好適である。

図面の簡単な説明

図 1 A－C はヒューズ温度及びショート温度の測定装置を示す図であり、図 1 A はその模式図、図 1 B はニッケル箔 2 A の平面図、図 1 C はニッケル箔 2 B の平面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、その好ましい態様を中心に、詳細に説明する。

本発明の微多孔膜は、一つの態様では、共重合高密度ポリエチレンと、高密度又はホモポリエチレンとの混合物（以下単に「混合物」とも言う）を含んでなる。

10 共重合高密度ポリエチレンのメルトインデックス（MI）はシャットダウン時の流動性、収縮力の緩和性及び成型性の観点から 0.1～100、好ましくは 0.5～10 である。粘度平均分子量（ M_v ）では 1 万～25 万である。

共重合高密度ポリエチレンのコモノマーは炭素数が 3 以上の α -オレフィン（以下単に「コモノマー」とも言う）であり、例えば、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテンなどが挙げられる。なかでも、他のポリ
15 エチレンとの親和性の観点から炭素数 3 のプロピレンが最も好ましい。

炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量は、共重合高密度ポリエチレンのエチレン単位に対して 0.1～1 モル%、好ましくは 0.2～0.8 モル%である。0.1 モル%未満では低融点化の効果が少なく、1 モル%を超えると結晶化
20 度が下がり、微多孔膜の透過性が得られにくい。

共重合高密度ポリエチレンの密度は、炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量と関係しているが、融点や透過性の観点から、高密度であることが必要である。ここで言う「高密度」とは 0.93～0.97 であり、好ましくは 0.94～0.96 である。

25 本発明で使用する共重合高密度ポリエチレンは様々な公知の方法によって製造可能であり、例えば特公平 1-12777 号公報に開示されているようなクロム化合物担持触媒やマグネシウム化合物含有チーグラ触媒、又はメタロセン触媒を用いる重合により製造することができる。

共重合高密度ポリエチレンと混合するポリエチレン（以下「混合するポリエチ

レン」とも言う)は、モノマー単位含量0.1%未満の高密度ポリエチレン又はモノマーの含まれていないホモポリエチレンであることが好ましい。なお、ここで言う「高密度」も上記共重合高密度ポリエチレンについての「高密度」と同じ定義を有する。

- 5 即ち、 M_v が50万以上500万以下、好ましくは M_v が60万～400万の上記ポリエチレンを少なくとも含ませることであり、数種類のポリエチレンをブレンドしてもかまわない。これらのポリエチレンの混合物中に占める割合は、好ましくは10～90%、より好ましくは30～85%、更に好ましくは40～80%である。なかでも、

- 10 (A) M_v 150万以上500万未満、
(B) M_v が60万以上150万未満、
(C) M_v が25万以上60万未満の前記ポリエチレンの中から二種類又は三種類を混合すると、混合するポリエチレン同士の親和性が増すため、高分子量成分によりもたらされる耐熱性と、共重合高密度ポリエチレンによりもたらされる良好なヒューズ特性を十分に引き出すことができ好ましい。

混合物中に占める共重合高密度ポリエチレンの割合は、ヒューズ特性と透過性の観点から好ましくは10～90%、より好ましくは15～70%、更に好ましくは20～60%である。10%より少ないとヒューズ性が不充分であり、90%を超えると耐熱性が不充分となってしまう。

- 20 また、共重合高密度ポリエチレンによりもたらされる良好なヒューズ特性を更に引き出すには、混合するポリエチレンが、 M_v 150万以上の超高分子量ポリエチレンであることが好ましい。

- この場合、混合物中に占める共重合高密度ポリエチレンの割合は、ヒューズ特性と機械強度の観点から、好ましくは10～90%、より好ましくは30～85
25 %、更に好ましくは40～80%である。

混合物の M_v は機械特性の観点から30万以上400万以下であり、より好ましくは40万以上300万以下、更に好ましくは50万以上100万以下である。30万未満では耐熱性が不充分であり、400万を超えると粘度が高すぎ、成形性に劣る。本発明における混合物の M_v とは、原料の混合物及び／又は最終製品

の M_v のことである。

混合物のコモノマー単位の含量はエチレン単位に対して0.01～1モル%、好ましくは0.1～0.8モル%である。

また、本発明のもう一つの態様は、炭素数が3以上の α -オレフィンを含む共
5 重合高密度ポリエチレンと、少なくとも M_v が50万～500万である高密度ポ
リエチレンとを含む混合物を含み、GPCで測定したときの分子量100万以下
の重量分率が1～40%であり、分子量1万以下の重量分率が1～40%であつ
て、分子量1万以下の成分の炭素数が3以上の α -オレフィン単位の含量が0.
1～1モル%であり、該混合物の M_v が30万～400万であり、炭素数が3以
10 上の α -オレフィン単位の含量が0.01～1モル%であることを特徴とする、
ポリエチレン微多孔膜である。ここで、混合物のGPCによる分子量分布測定で、
100万以上の分子量成分及び1万以下の分子量成分が、それぞれ、いずれも1
～40%、より好ましくは1～30%、更に好ましくは1～20%である。この
範囲であればヒューズ特性、耐熱性、機械強度のバランスが更に高まり、延伸性
15 も良好なものとなる。このような分子量成分を含ませるには、前述のように、
MIが0.1～100である共重合高密度ポリエチレンと、少なくとも M_v が5
0万～500万であるポリエチレンとを含む混合物である必要がある。

混合物中には性能を損ねない範囲で、高密度ポリエチレンよりも M_v の高いポ
リエチレンや、他のポリオレフィンを混合することもできる。このポリオレフィ
20 ンは特に限定されないが、例えばポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブ
テン等を挙げることができる。中では上記ポリエチレンが最も好ましい。

次に、本発明のポリエチレン微多孔膜の好ましい製造方法について説明する。

ポリエチレン微多孔膜は、ポリエチレンをその融点以上の温度で、可塑剤と呼
ばれる溶媒に溶解し、得られた溶液を結晶化温度以下にまで冷却して高分子ゲル
25 を生成させ、該高分子ゲルを用いて成膜を行い（成膜工程）、得られた膜を延伸
した（延伸工程）後、可塑剤を除去する（可塑剤除去工程）ことによって作製さ
れる。この場合、可塑剤を除去する工程と延伸工程の順序を変えることもできる。

ここでいう可塑剤は、その沸点以下の温度でポリエチレンと相溶し得る有機化
合物を意味し、その具体例として、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、

ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、*n*-デカン、*n*-ドデカン、パラフィン油などが挙げられる。これらのうちパラフィン油、ジオクチルフタレート、デカリンが特に好ましい。

- 5 高分子ゲル中の可塑剤の割合は特に限定はされないが、好ましくは20%~90%、より好ましくは30%~80%である。可塑剤の割合が20%未満では適当な気孔率を有する微多孔膜を得にくい場合があり、90%を超えると熱溶液の粘度が低下してシートの連続成形が困難となる場合がある。

以下、ポリエチレン微多孔膜の製造方法を上記成膜工程、延伸工程及び可塑剤

- 10 除去工程に分けて説明する。

成膜工程

- 成膜方法は、特に限定されない。例えば押出機に混合ポリエチレン粉末と可塑剤とを供給し、両者を200℃程度の温度で熔融混練した後、通常のハンガーコートダイから冷却ロールの上へキャストすることによって、数十 μm から数mm
- 15 の膜厚のシートを連続的に成形することができる。また、公知のインフレーション法などを用いてもよい。このときの原料と可塑剤の供給方法としては、公知の樹脂と可塑剤とを完全に溶かしてからフィードしたり、スラリー状でフィードする方法を採ることができるが、生産性の観点から、樹脂をホッパーから、可塑剤を途中から、押出し機にフィードすることが好ましい。このときの可塑剤のフィード口は、複数個設けてもよい。
- 20

このときに、平均粒子径が1~150 μm の粉末状ポリエチレンを用いると熔融混練の効率が良くなり好ましい。特にM_vが150万以上の超高分子量ポリエチレンを使用する場合、このポリエチレンの平均粒子径は1~150 μm 、より好ましくは1~100 μm 、特に好ましくは1~50 μm である。

- 25 このような、通常より細かい粒子形状のポリエチレン粉末は、ふるい等により分粒して作製してもよいし、重合段階で触媒等を適宜選択することにより得ることもできる。

延伸工程

次に、得られたシートを少なくとも一軸方向に延伸することによって延伸膜と

する。延伸方法は特に限定はされないが、テンター法、ロール法、圧延法等が使用できる。このうち、テンター法による同時二軸延伸が特に好ましい。延伸温度は常温から高分子ゲルの融点までの温度、好ましくは80～140℃、更に好ましくは100～130℃である。延伸倍率は面積による倍率で4～400倍が好ましく、より好ましくは8～200倍、更に好ましくは16～100倍である。

5 延伸倍率が4倍未満ではセパレータとしての強度が必ずしも十分でなく、400倍を超えると延伸が困難な場合があり、得られた微多孔膜の気孔率が低くなる場合がある。

可塑剤除去工程

- 10 次に、延伸膜から可塑剤を除去することによって微多孔膜を得る。可塑剤の除去方法は特に限定されない。例えば可塑剤としてパラフィン油やジオクチルフタレートを使用する場合は、これらを塩化メチレンやメチルエチルケトン等の有機溶媒で抽出すればよいが、得られた微多孔膜をそのヒューズ温度以下の温度で加熱乾燥することによって、より十分に除去することができる。また、例えば可塑
- 15 剤としてデカリン等の低沸点化合物を使用する場合は、微多孔膜のヒューズ温度以下の温度で加熱乾燥するだけで可塑剤を除去することができる。いずれの場合も膜の収縮による物性の低下を防ぐため、膜を固定するなどして拘束しながら可塑剤を除去することが好ましい。なお、このような有機溶媒は可塑剤除去工程に用いた後、公知の蒸留等の手法により、再生利用することが可能である。
- 20 透過性を改善したり、寸法安定性を高めるため、以上述べた製法によって得られたポリエチレン微多孔膜に、必要に応じてヒューズ温度以下の温度で熱処理を施すことも好ましい。

物性

- 上記のような組成から得られたポリエチレン微多孔膜は、従来の微多孔膜と同
- 25 等の機械強度や透過性を保持しつつ、電池セパレータとして用いた場合に、高い安全性を確保することができる。

本発明における微多孔膜の膜厚は、好ましくは1～500μm、より好ましくは5～100μm、更に好ましくは5～24μmである。前期膜厚が1μmより小さいと膜の機械強度が必ずしも十分でなく、500μmより大きいと電池の小

型軽量化に支障が生じる場合がある。

気孔率は、好ましくは30～70%、より好ましくは35～50%である。気孔率が30%より小さいと透過性が必ずしも十分でなく、70%より大きいと十分な機械強度が得られない場合がある。

- 5 透気度は、好ましくは100～600秒、より好ましくは120～550秒、更に好ましくは150～500秒である。透気度が600秒より大きいと透過性が必ずしも十分でなく、透気度が100秒より小さいと孔径が大きくなりすぎる場合がある。

- 10 突刺強度は、電池捲回時の耐破断性や、電極間の短絡による電池不良の観点から、好ましくは1～20N/25 μ m、更に好ましくは2～18N/25 μ m、特に好ましくは3～15N/25 μ mである。

- 15 ヒューズ温度は、過充電試験などで電池が加熱されたときに、電流を遮断するという効果を充分に発現するためにも、140℃以下が好ましく、より好ましくは138℃以下、更に好ましくは135℃以下である。ヒューズ温度が140℃を超えると、例えば過充電試験等で、シャットダウンによる電流遮断の遅れが生じ、電池が発熱する恐れがある。

破膜温度は150℃以上が好ましく、より好ましくは155℃以上である。破膜温度が150℃未満では、150℃電池オープン試験などでセパレータが破膜する恐れがある。

- 20 また、150℃での収縮力は2N以下が好ましく、より好ましくは1.5N以下、更に好ましくは1.0N以下である。2Nより大きいと、高温時における電池捲回体の幅方向の熱収縮力が大きいため、電池内部に、電極間が接触するショート部分が生じる恐れがある。

- 25 また、150℃での収縮応力は600kPa未満が好ましく、より好ましくは300kPa以下、更に好ましくは200kPa以下、更に好ましくは150kPa以下である。

上記のような組成から得られたポリエチレン微多孔膜が、従来の微多孔膜と同等の機械強度や透過性を保持しつつ、ヒューズ特性と耐熱性を両立できる理由は定かではないが、比較的分子量の低い共重合高密度ポリエチレンは、高密度を維

持しつつ結晶融点が低く、透過性能を犠牲にすることなくヒューズ温度を低下させる効果があることに加え、高分子量成分との親和性が良いために、熔融時に各成分間の界面が原因となる破膜が起こらず、また分子量が低い成分により、熱収縮の原因となる収縮力の緩和が比較的容易に起こるためと考えられる。

- 5 以下、例によって本発明を更に詳細に説明する。下記の実施例及び比較例において、部はすべて質量部である。

実施例及び比較例において示される特性の試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

- 10 ダイヤルゲージ（尾崎製作所：「PEACOCK No. 25」（商標））にて測定した。

(2) 気孔率

10 cm角のサンプルを採り、その体積と質量から次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率 (\%)} = (\text{体積 (cm}^3\text{)} - \text{質量 (g)} / \text{ポリマー組成物の密度}) / \text{体積 (cm}^3\text{)} \times 100$$

- 15 (3) 突刺強度

カトーテック製「KES-G5ハンディー圧縮試験器」（商標）を用いて、針先端の曲率半径0.5 mm、突き刺し速度2 mm/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重(N)を測定した。

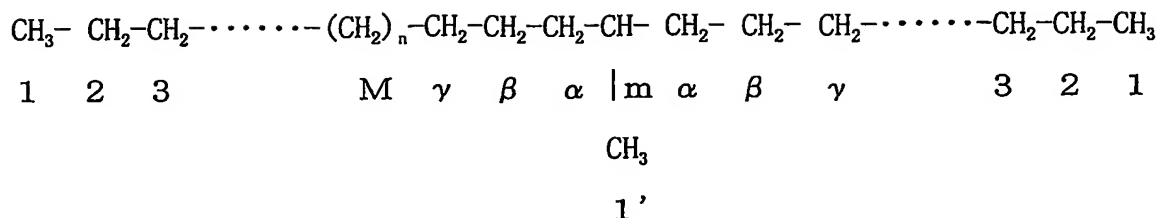
(4) 透気度

- 20 JIS P-8117 準拠のガーレー式透気度計にて測定した。

(5) コモノマー単位含量（炭素数が3以上の α -オレフィン単位の含量）

- ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、コモノマー由来のシグナル強度の積分値のモル換算値(A)を、(A)とエチレン単位由来のシグナル強度の積分値のモル換算量(B)との和で除して得られた商に100を乗じることにより、コモノマー単位含量(モル%)を求める。
- 25

例えばコモノマーとしてプロピレンを用いる場合、下記の構造モデルにおいて、



- 5 I 1、I 1'、I 2、I 3、I α 、I β 、I γ 、I m及びIMをそれぞれ対応する炭素に由来する¹³C-NMRスペクトルのシグナル強度とすると、

$$\text{モノマー単位含量 (モル\%)} = (\text{A}) / [(\text{A}) + (\text{B})] \times 100$$

(ここで、 $(A) = (I_1 + I_m + I_\alpha / 2) / 3$ 、 $(B) = (I_1 + I_2 + I_3 + I_M + I_\alpha / 2 + I_\beta + I_\gamma) / 2$) となる。

- 10 末端の影響は小さいため無視できるので、 I_1 、 I_2 及び I_3 を I_m 、 I_α 、 I_β 及び I_γ を $2 I_m$ として上式を整理すると、

$$\text{モノマー単位含量 (モル\%)} = I_m / [I_m + (I_M + 5 I_m) / 2] \times 100$$

(6) メルトインデックス

- 15 JIS K-7210に基づき、温度190℃、荷重2.16kgで測定した
メルトインデックスをMIとした。

(7) ヒューズ温度・破膜 (ショート) 温度

図 1 A にヒューズ温度の測定装置の概略図を示す。1 は微多孔膜であり、2 A 及び 2 B は厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル箔、3 A 及び 3 B はガラス板である。4 は電
20 気抵抗測定装置（安藤電気製 LCR メーター「AG-4311」（商標））であ
りニッケル箔 2 A、2 B と接続されている。5 は熱電対であり温度計 6 と接続
されている。7 はデーターコレクターであり、電気抵抗装置 4 及び温度計 6 と接続
されている。8 はオープンであり、微多孔膜を加熱する。

この装置を更に詳細に説明すると、図1Bに示すようにニッケル箔2A上に微
25 多孔膜1を重ねて、縦方向に「テフロン（登録商標）」テープ（図の斜線部）で
ニッケル箔2Aに固定する。微多孔膜1には電解液として1mol／リットルの
ホウフッ化リチウム溶液（溶媒：プロピレンカーボネート／エチレンカーボネ
ート／γ－ブチラクトン＝1／1／2）が含浸されている。ニッケル箔2B上
は図1Cに示すように「テフロン（登録商標）」テープ（図の斜線部）を貼り合

わせ、箔 2 B の中央部分に 15 mm × 10 mm の窓の部分を残してマスキングしてある。

ニッケル箔 2 A とニッケル箔 2 B を微多孔膜 1 をはさむような形で重ね合わせ、更にその両側からガラス板 3 A、3 B によって 2 枚のニッケル箔をはさみこむ。

- 5 このとき、箔 2 B の窓の部分と、微多孔膜 1 が相対する位置に来るようになっている。

2 枚のガラス板は市販のダブルクリップではさむことにより固定する。熱電対 5 は「テフロン（登録商標）」テープでガラス板に固定する。

- 10 このような装置で連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は 25℃ から 200℃ まで 2℃/min の速度にて昇温させ、電気抵抗値は 1 kHz の交流にて測定する。ヒューズ温度とは微多孔膜の電気抵抗値が $10^3 \Omega$ に達するときの温度と定義する。また、ヒューズの後、電気抵抗値が再び $10^3 \Omega$ を下回るときの温度を破膜（ショート）温度とした。

（8）熔融時の収縮力及び応力

- 15 島津製作所製 TMA 50（商標）を用いて測定した。TD 方向に幅 3 mm に切り出したサンプルを、チャック間距離が 10 mm となるようにチャックに固定し、専用プローブにセットした。初期荷重を 0.0098 N（1.0 g）とし、30℃ より 10℃/min の速度にてプローブを 200℃ まで昇温させ、そのとき発生する収縮力（N）を測定した。150℃ 時の収縮力（N）を測定し、更に下記
- 20 式を用いて収縮応力を算出した。

$$\text{収縮応力 (kPa)} = \left[\frac{\text{収縮力 (150℃)}}{(3 \times T)} \right] \times 100 \times 9.807 \times 10000$$

T : サンプル厚み (μm)

（9）粘度平均分子量

- ASTM-D4020 に基づき測定した。微多孔膜を 135℃ のデカリン溶液
- 25 に溶解して、極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次式により粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

（10）GPC

Waters 社製 ALC/GPC 150C 型（商標）を用い、以下の条件

で測定し、標準ポリスチレンを用いて校正曲線を作成した。これの各分子量成分に0.43 (ポリエチレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター=17.7/41.3) を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得た。未溶融分は重量を測定することで算出した。

- 5 カラム：東ソー製 GMH6-HT (商標) 2本+GMH6-HTL (商標) 2本
移動相：o-ジクロロベンゼン

検出器：示差屈折計

流速：1.0 ml/min

カラム温度：140°C

- 10 試料濃度：0.05 wt%

(11) 電池評価

正極の作製

- 活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 LiCoO_2 を92.2重量%、導電剤としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3重量%、
15 バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 3.2重量%を、N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ20 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗付し、
130°Cで3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、正極の活物質塗付量は250 g/m^2 、活物質嵩密度は3.00 g/cm^3 になるように
20 する。これを幅約40 mmに切断して帯状にする。

負極の作製

- 活物質として人造グラファイト96.9重量%、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4重量%とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.7重量%を、精製水中に分散させてスラリーを調製する。この
25 スラリーを負極集電体となる厚さ12 μm の銅箔の片面にダイコーターで塗付し、
120°Cで3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、負極の活物質塗付量は106 g/m^2 、活物質嵩密度は1.35 g/cm^3 になるように
する。これを幅約40 mmに切断して帯状にする。

非水電解液の調製

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝１：２（体積比）の混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を濃度 1.0mol/l ／リットルとなるように溶解させて調製する。

電池組立

- 5 上記の微多孔膜セパレータ、帯状正極及び帯状負極を、帯状負極、セパレータ、帯状正極、セパレータの順に重ねて渦巻状に複数回捲回することにより電極板積層体を作製する。この電極板積層体を平板状にプレスした後、アルミニウム製容器に収納し、正極集電体から導出したアルミニウム製リードを容器壁に、負極集電体から導出したニッケル製リードを容器蓋端子部に接続する。更にこの容器内
- 10 に前記した非水電解液を注入し封口する。こうして作製されるリチウムイオン電池は、縦（厚み） 6.3mm 、横 30mm 、高さ 48mm の大きさで、公称放電容量が 620mAh となるように設計されている。

- この電池を 25°C 雰囲気下、 310mAh （ 0.5C ）の電流値で電池電圧 4.2V まで充電し、更に 4.2V を保持するようにして電流値を 310mAh から
- 15 絞り始めるという方法で、合計６時間電池作成後の最初の充電を行った。この電池を過充電試験するため、電流値を 620mAh （ 1.0C ）で、電流が絞られる電圧値（充電最大電圧値）を 10V とした。このときの発熱度合いを観察した。

実施例 1

- MI 0.8（Mv 15 万）の共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プロピ
- 20 レン、プロピレン単位含量 $0.6\text{mol}\%$ 、密度 0.95 ） 10.5 部、Mv 30 万（MI 0.05）のホモ高密度ポリエチレン（コモノマー単位含量 0.0% 、密度 0.95 ） 10.5 部、Mv 70 万（MI 0.01 未満）のホモ高密度ポリエチレン（コモノマー単位含量 0.0% 、密度 0.95 ） 5.2 部、Mv 200 万のホモ超高分子量ポリエチレン（コモノマー単位含量 0.0% 、密度 0.9
- 25 4） 8.8 部、酸化防止剤として該組成物に対して 0.3 部のテトラキスー〔メチレンー３ー（ $3'$ ， $5'$ ージエーｔーブチルー $4'$ ーヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタンを混合し、二軸押出機にフィーダーを介して投入した。更に流動パラフィン（松村石油（株）製P-350（商標）） 65 部をサイドフィーダーで押出機に注入し、 200°C 条件で混練し、押出機先端に設置したTダイから

押出した後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1200μmのゲル状シートを成形した。このゲル状シートを120℃で同時二軸延伸機で7×7倍に延伸した後、この延伸フィルムをメチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィン抽出除去後、乾燥し、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜を125℃で熱固定した。得られた膜の物性を表1に示す。また、得られた膜のGPC測定から算出した分子量成分は、100万以上が7%、1万以下が5%であった。

実施例2

MI0.8 (Mv15万)の共重合高密度ポリエチレン(コモノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95)10.5部、Mv30万(MI0.05)のホモ高密度ポリエチレン(コモノマー単位含量0.0%、密度0.95)14部、Mv200万(MI0.01未満)の超高分子量ポリエチレン(コモノマー単位含量0.0%、密度0.94)10.5部のポリエチレン原料を使用し、ゲルシートの厚さを1400μmとした以外は、実施例1と同様の製膜を行った。

得られた微多孔膜の物性を表1に示す。

実施例3

MI1.0 (Mv12万)の共重合高密度ポリエチレン(コモノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.8モル%、密度0.94)7部、Mv30万(MI0.05)のホモ高密度ポリエチレン(コモノマー単位含量0.0%、密度0.95)17.5部、Mv200万(MI0.01未満)のホモ超高分子量ポリエチレン(コモノマー単位含量0.0%、密度0.94)10.5部のポリエチレン原料を使用し、ゲルシートの厚さを1000μmとした以外は、実施例1と同様の製膜を行った。

得られた微多孔膜の物性を表1に示す。

実施例4

MI0.8 (Mv15万)の共重合高密度ポリエチレン(コモノマー:プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95)14部、Mv70万(MI0.01未満)のホモ高密度ポリエチレン(コモノマー単位含量0.0%、

密度0.95) 21部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示す。

実施例5

MI 2.0 (M_v 10万) の共重合高密度ポリエチレン (モノマー: プロピレン、プロピレン単位含量0.4モル%、密度0.95) 10.5部、M_v 30万 (MI 0.05) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 14部、M_v 200万 (MI 0.01未満) の超高分子量ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.94) 10.5部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示す。

実施例6

MI 0.8 (M_v 15万) の共重合高密度ポリエチレン (モノマー: プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 26.3部、M_v 300万 (MI 0.01未満) の超高分子量ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.93、平均粒子径35 μm) 8.8部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示す。また、得られた膜のGPC測定から算出した分子量成分は、100万以上が7%、1万以下が7%であった。

実施例7

MI 0.8 (M_v 15万) の共重合高密度ポリエチレン (モノマー: プロピレン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 29.8部、M_v 450万 (MI 0.01未満) の超高分子量ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.93、平均粒子径60 μm) 5.3部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示す。

実施例8

延伸温度を117℃とした以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示す。

実施例9

ゲル状シートの厚さを900 μm、延伸温度を115℃とした以外は、実施例

1と同様の製膜を行った。得られた膜の物性を表1に示す。

比較例 1

Mv 70万 (MI 0.01未満) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位
5 含量0.0%、密度0.95) 35部のポリエチレン原料を使用した以外は、実
施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表1に示す。

比較例 2

MI 0.8 (Mv 15万) の共重合高密度ポリエチレン (モノマー：プロピ
レン、プロピレン単位含量0.6モル%、密度0.95) 35部のポリエチレン
原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物
10 性を表1に示す。

比較例 3

MI 0.3 (Mv 17万) の共重合低密度ポリエチレン (モノマー：ブテン、
ブテン単位含量1.8モル%、密度0.92) 10.5部、粘度平均分子量30
万 (MI 0.05) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、
15 密度0.95) 14部、Mv 200万 (MI 0.01未満) のホモ高密度ポリエ
チレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 10.5部のポリエチレン
原料を使用した以外は、実施例1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の
物性を表1に示す。

比較例 4

20 Mv 15万 (MI 0.8) のホモ高密度ポリエチレン (モノマー単位含量0.
0モル%、密度0.97) 10.5部、Mv 30万 (MI 0.05) のホモ高密
度ポリエチレン (モノマー単位含量0.0%、密度0.95) 14部、Mv 2
00万 (MI 0.01未満) の超高分子量ポリエチレン (モノマー単位含量0.
0%、密度0.95) 10.5部のポリエチレン原料を使用した以外は、実施例
25 1と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表1に示す。

比較例 5

MI 3.0 (Mv 7万、融点127℃、ヘキセン単位含量1.3モル%、密度
0.94) の共重合ポリエチレン9部、Mv 28万のホモ高密度ポリエチレン3
6部、及び、55部の流動パラフィンを使用した以外は、実施例1と同様の製膜

を行った。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。

比較例 6

MI 0.8 (M_v 12 万) の線状共重合高密度ポリエチレン (コモノマー: プロピレン、プロピレン単位含量 1.3 モル%、密度 0.94) 17.1 部、M_v 560 万のホモ高密度ポリエチレン 15.2 部、M_v 10 万のホモ高密度ポリエチレン 5.7 部、及び、流動パラフィン を 62 部使用した以外は、実施例 1 と同様の製膜を行った。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。

表 1

組成	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6													
	M10.8 コモ/マ-0.6%	30	30	—	40	—	75	85	30	30	—	100	—	—
線状共重合高密度PE1	M10.8 コモ/マ-0.6%	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
線状共重合高密度PE2	M11.0 コモ/マ-0.8%	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
線状共重合高密度PE3	M12.0 コモ/マ-0.4%	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
線状共重合高密度PE4	M13.0 コモ/マ-1.3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
線状共重合高密度PE5	M10.8 コモ/マ-1.3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15
線状共重合低密度PE	M10.3 コモ/マ-1.3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
高密度PE1	10万	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45
高密度PE2	15万	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
高密度PE3	30万	30	40	50	—	40	—	—	—	30	—	—	40	80
高密度PE4	60万	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
高密度PE5	70万	15	—	—	60	—	—	—	15	15	100	—	—	—
超高分子量PE1	200万	25	30	30	—	30	—	—	25	25	—	—	30	—
超高分子量PE2	300万	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—
超高分子量PE3	450万	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
膜特性	膜Mv	50	52	48	40	45	48	43	50	50	55	12	50	25
	膜コモ/マ	0.2	0.2	0.5	0.3	0.1	0.5	0.6	0.2	0.2	0	0.6	0.6	0.7
	膜厚	17	20	12	17	17	17	17	17	8	17	21	18	25
	気孔率	40	42	38	40	40	42	43	40	40	40	45	36	41
	透気度	400	450	280	390	500	480	470	400	200	370	490	650	610
	突起強度	5.1	6	4.5	5.4	5	4.7	4.6	6	4.5	5.1	3.4	4.1	5
	ヒューズ温度	137	137	135	135	135	132	130	137	137	141	132	134	139
	破膜温度	157	155	155	151	154	155	155	156	156	151	140	145	150
	収縮力(150℃)	0.50	0.60	0.35	0.46	0.45	0.46	0.45	0.92	1.9	1.0	破膜	破膜	破膜
	収縮応力(150℃)	99	100	98	90	89	90	88	180	800	200	—	—	—
電池評価		発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱なし	発熱あり	発熱なし	発熱なし	発熱なし

産業上の利用可能性

本発明の微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等の分野で好適に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. メルトインデックス (MI) が 0.1～100、炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量が 0.1～1 モル%である共重合高密度ポリエチレンと、
5 少なくとも粘度平均分子量 (M_v) が 50 万～500 万である高密度ポリエチレンとを含む混合物を含み、該混合物の M_v が 30 万～400 万であり、炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量が 0.01～1 モル%である、ポリエチレン微多孔膜。
2. メルトインデックス (MI) が 0.1～100、炭素数が 3 以上の α -
10 オレフィン単位の含量が 0.1～1 モル%である共重合高密度ポリエチレンと、少なくとも M_v が 50 万～500 万であるホモポリエチレンとを含む混合物を含み、該混合物の M_v が 30 万～400 万であり、炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量が 0.01～1 モル%である、ポリエチレン微多孔膜。
3. 炭素数が 3 以上の α -オレフィンを含む共重合高密度ポリエチレンと、
15 少なくとも M_v が 50 万～500 万である高密度ポリエチレンとを含む混合物を含み、GPC で測定したときの分子量 100 万以下の重量分率が 1～40%であり、分子量 1 万以下の重量分率が 1～40%であって、分子量 1 万以下の成分の炭素数が 3 以上の α -オレフィン単位の含量が 0.1～1 モル%であり、該混合物の M_v が 30 万～400 万であり、炭素の数が 3 以上の α -オレフィン単位の
20 含量が 0.01～1 モル%であることを特徴とする、ポリエチレン微多孔膜。
4. 前記 α -オレフィンがプロピレンである、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。
5. M_v が 50 万～500 万である前記ポリエチレンが、下記 (A)、
(B) 及び (C) の中の二種類又は三種類の混合物である、請求項 1～4 のい
25 ずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜：
(A) M_v が 150 万以上 500 万未満である前記ポリエチレン；(B) M_v が 60 万以上 150 万未満である前記ポリエチレン；及び (C) M_v が 25 万以上 60 万未満である前記ポリエチレン。
6. M_v が 50 万～500 万である前記ポリエチレンが、 M_v 150 万以上

の超高分子量ポリエチレンである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

7. 破膜温度が 150℃以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

5 8. 150℃における収縮力が、2N以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

9. ヒューズ温度が 140℃以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

10 10. 膜厚が 5 ～ 24 μm である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

11. 気孔率が 30 ～ 70% である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

12. 透気度が 100 秒以上 600 秒以下である、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

15 13. 請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の微多孔膜を含んでなる電池用セパレータ。

FIG. 1A

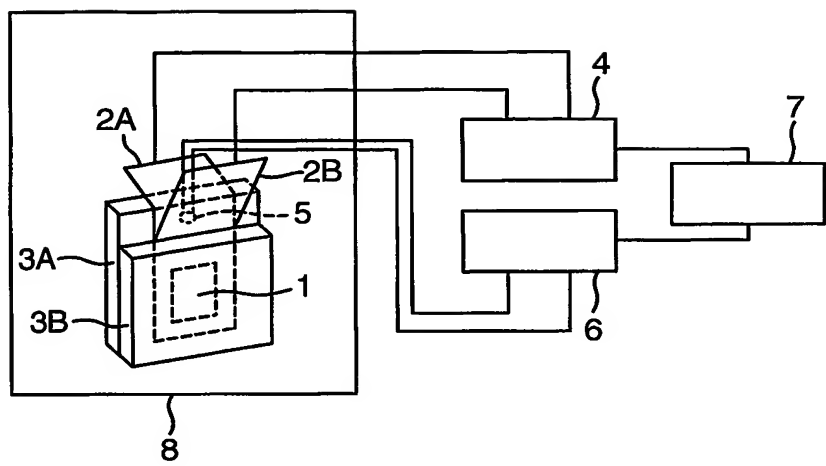


FIG. 1B

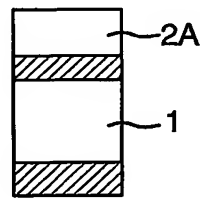
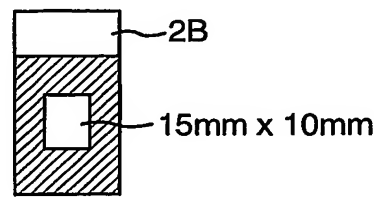


FIG. 1C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/00, 9/26, H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/00, 9/26, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/20883 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 June, 1997 (12.06.97), Full text & EP 877046 A1	1-13
A	JP 2000-1557 A (Kao Corp.), 07 January, 2000 (07.01.00), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 10-292059 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 November, 1998 (04.11.98), Full text (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2004 (19.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-217554 A (Asahi Kasei Corp.), 31 July, 2003 (31.07.03), Full text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J9/00, 9/26, H01M2/16		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J9/00, 9/26, H01M2/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 97/20883 A1 (旭化成工業株式会社) 1997. 06. 12, 全文 & EP 877046 A1	1-13
A	JP 2000-1557 A (花王株式会社) 2000. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-292059 A (三井化学株式会社) 1998. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19. 05. 2004	01. 6. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 9553
日本国特許庁 (ISA/J P)	内田 靖恵	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3456
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P 2003-217554 A (旭化成株式会社) 2003. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.